

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-255784

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 7 F 7/28

C 0 7 F 7/28

F

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

H 0 1 L 21/285

3 0 1

H 0 1 L 21/285

3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-9797

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月21日

(31) 優先権主張番号 特願平10-3332

(32) 優先日 平10(1998) 1月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 佐藤 善美

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

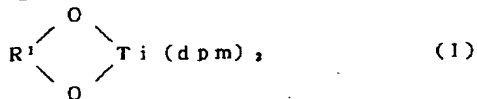
(54) 【発明の名称】 チタン錯体およびその合成方法

(57) 【要約】

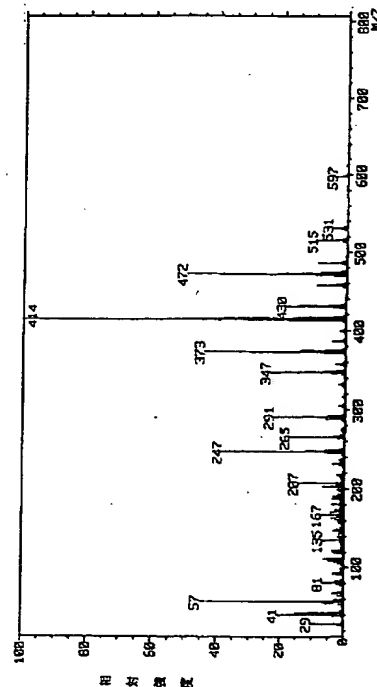
【課題】 熱安定性、気化安定性の良好な新規なチタン錯体を提供する。またそれを簡便な方法で収率よく合成できる方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I) :

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は直鎖または分枝の炭素原子数1~15のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基であり、dpmはジピバロイルメタン残基である) で表わされるチタン錯体。

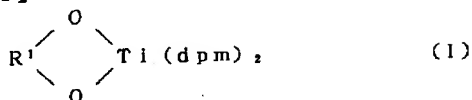


BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

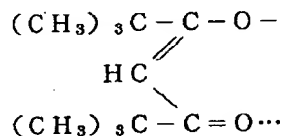
【請求項1】 下記一般式 (I) :

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は直鎖または分枝の炭素原子数1~15のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基であり、dpmは次式:

【化2】



で表わされるジビパロイルメタン残基を表わす) で表わされるチタン錯体。

【請求項2】 上記一般式 (I) で表わされる化学式中、R<sup>1</sup>は下記一般式 (II) :

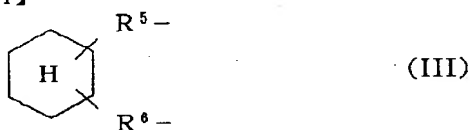
【化3】



(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~3の直鎖または分枝アルキル基、R<sup>4</sup>は炭素原子数1~6の直鎖または分枝アルキレン基を表わす) で表わされる基であることを特徴とする請求項1記載のチタン錯体。

【請求項3】 上記一般式 (I) で表わされる化学式中、R<sup>1</sup>は下記一般式 (III) :

【化4】



(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に単結合または炭素原子数1~3の直鎖または分枝アルキレン基を表わす) で表わされる基であることを特徴とする請求項1記載のチタン錯体。

【請求項4】 下記一般式 (IV) :

【化5】  $\text{Ti (OR}^7)_4$  (IV)

(式中、R<sup>7</sup>は直鎖または分枝の炭素原子数1~4のアルキル基を表わす) で表わされるチタンテトラアルコキシドと、下記一般式 (v) :

【化6】  $\text{HOR}^1\text{OH}$  (v)

(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表わす) で表わされる2価アルコールとのアルコール交換反応を、副生するR<sup>7</sup>OHを反応系外に除去しながら行い、次いでジビパロイルメタン (Hdpm) を反応させることを特徴とする上記一般式 (I) で表わされるチタン錯体の合成方法。

【請求項5】 上記一般式 (iv) で表わされるチタンテトラアルコキシドとHdpmとを反応させ、次いで上記一般式 (v) で表わされる2価アルコールとのアルコール交換反応を、副生するR<sup>7</sup>OHを反応系外に除去しながら行うことを特徴とする上記一般式 (I) で表わされるチタン錯体の合成方法。

【請求項6】 上記一般式 (iv) で表わされるチタンテトラアルコキシド、Hdpm、および上記一般式 (v) で表わされる2価アルコールとを同時に仕込み、副生するR<sup>7</sup>OHを反応系外に除去しながら反応を行うことを特徴とする上記一般式 (I) で表わされるチタン錯体の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

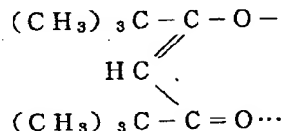
【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なチタン錯体およびその合成方法に関するものである。さらに詳しくは本発明は、有機金属気相成長法 (MOCVD) 用のチタン原料として利用が期待できる新規なチタン錯体およびその合成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】  $\text{Ti (OR)}_2(\text{dpm})_2$  (ここに、Rは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基を表わし、dpmは次式:

## 【0003】

【化7】



【0004】 で表わされるジビパロイルメタン残基を表わす) で表わされるチタン錯体は、主にBaTiO<sub>3</sub> (BTO)、SrTiO<sub>3</sub> (STO)、Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) 等の、強誘電体、常誘電体等の被膜を形成するためのMOCVD用の材料として知られている (特開平5-271253号公報、特開平9-40683号公報、「半導体・集積回路技術 第51回シンポジウム講演論文集」、電気化学会電子材料委員会、1996年11月28日発行、60-65頁; 「MOCVD原料としての高純度  $[\text{Ti (dpm)}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2]$  の合成」、日本化学会誌、1993、(4)、404-407頁)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、現在知られて

3

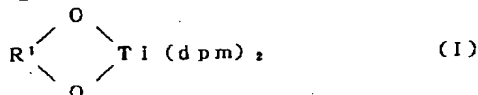
いるチタン錯体の多くは、使用中に熱分解したり、表面に凹凸がある基板に対しては側面被覆性に劣る等の欠点指摘されている。その中で、上記式において、Rがイソプロピル基のもの、即ちTi (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub> (dpm)<sub>2</sub>は、分子中に塩素のような腐食性の成分を含まず、かつ揮発性のよいCVD用材料とされている一方、熱分解温度が270℃(255~290℃)と低いため分解反応が進みやすく、気相分解種の基板への吸着確立が増大し、基板表面に緻密な膜を形成することが困難である。なお、Ti (OR)<sub>2</sub> (dpm)<sub>2</sub>以外にも、Ti Cl<sub>4</sub>、Ti (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>、Ti (OR)<sub>4</sub> (Rは、炭素原子数1~5のアルキル基)、Ti Cl<sub>2</sub> (dpm)<sub>2</sub>等のMOCVD用Ti原料が知られているが、これらの多くは、大気中で発煙性(大気中の水分との反応による)であるため、その取扱性の悪さが問題とされている(「強誘電体薄膜メモリ」、59-65頁、(株)サイエンスフォーラム、1995年6月30日発行)。本発明では、緻密な膜の形成が可能で、熱安定性、気化安定性の良好な新規なチタン錯体を提供し、またこのチタン錯体を副生物が少ない簡便な方法で、収率よく合成することのできる製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、下記一般式(I)：

【0007】

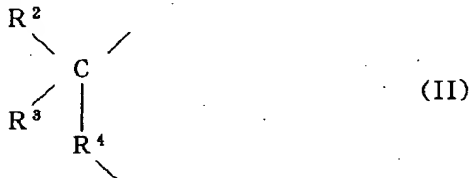
【化8】



【0008】(式中、R<sup>1</sup>は直鎖または分枝の炭素原子数1~15のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基であり、dpmは前記に定義したとおりである)で表わされるチタン錯体を提供するものである。さらに本発明は、上記一般式(I)において、R<sup>1</sup>が下記式(II)：

【0009】

【化9】

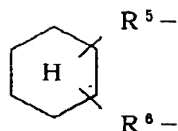


【0010】(式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~3の直鎖または分枝アルキル基、R<sup>4</sup>は炭素原子数1~6の直鎖または分枝アルキレン基を表わす)、または下記式(III)：

【0011】

【化10】

4



(III)

【0012】(式中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に単結合または炭素原子数1~3の直鎖または分枝アルキレン基を表わす)であるチタン錯体を提供するものである。また本発明は、下記一般式(IV)：

【0013】

【化11】 Ti (OR<sup>7</sup>)<sub>4</sub> (IV)

【0014】(式中、R<sup>7</sup>は直鎖または分枝の炭素原子数1~4のアルキル基を表わす)で表わされるチタンテトラアルコキシドと、下記一般式(v)：

【0015】

【化12】 HOR<sup>1</sup>OH (v)

【0016】(式中、R<sup>1</sup>は前記と同じ意味を表わす)で表わされる2価アルコールとのアルコール交換反応を、副生するR<sup>7</sup>OHを反応系外に除去しながら行い、次いでジピバロイルメタン(Hdpm)を反応させることを特徴とする上記一般式(I)で表わされるチタン錯体の合成方法を提供するものである。さらに本発明は、上記一般式(IV)で表わされるチタンテトラアルコキシドとHdpmとを反応させ、次いで上記一般式(v)で表わされる2価アルコールとのアルコール交換反応を、副生するR<sup>7</sup>OHを反応系外に除去しながら行うことを特徴とする上記一般式(I)で表わされるチタン錯体の合成方法を提供するものである。さらにまた本発明は、上記一般式(IV)で表わされるチタンテトラアルコキシド、Hdpmおよび上記一般式(v)で表わされる2価アルコールとを同時に仕込み、副生するR<sup>7</sup>OHを反応系外に除去しながら反応を行うことを特徴とする上記一般式(I)で表わされるチタン錯体の合成方法を提供するものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

## 1. (チタンテトラアルコキシド)

本発明のチタン錯体の製造に使用するチタンテトラアルコキシドとしては、例えば上記一般式(IV)で表わされるものであり、中でもテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等の低級アルコキシドチタンを好ましく挙げることができる。

## 2. (2価アルコール)

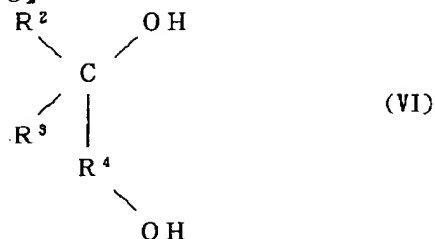
また、上述のチタンテトラアルコキシドとアルコール交換反応する2価アルコールは、式 HOR<sup>1</sup>OH (v)で表わされ、これには前記の一般式(II)または(IIi)の置換基に対応したアルコールが例示される。

一般式(II)の置換基に対応したアルコールとは、下記一般式(vi)：

50

【0018】

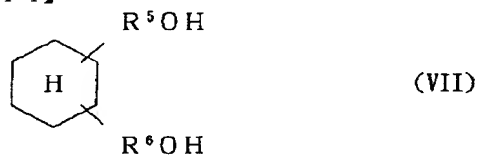
【化13】



【0019】(式中、 $R^2 \sim R^4$ は前述と同じ)で表わされる2価アルコールであり、2,2-ジメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-2,3-ブタンジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール(ピナコール)、2-メチル-2,4-ブタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール(ヘキシレングリコール)、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられ、特に2, 20  
5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ピナコールが好ましい。一般式(III)の置換基に対応したアルコールとは、下記一般式(VII)：

【0020】

【化14】



【0021】(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ は前述と同じ)で表わされる2価の脂環式アルコールであり、特に1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオールが好ましい。

【0022】3. (ジビパロイルメタン(Hdpm))  
本発明で用いるHdpmとしては、市販されているものをそのまま使用してもよいが、好ましくは、一旦精製して、不純物を取り除いたものを用いることが好ましい。精製法としては、塩酸等で弱酸性とした純水で洗浄後、減圧蒸留する等の方法で行うことができる。

【0023】4. (反応溶媒)

本発明では、溶媒を用いずに反応を行うことも可能であるが、上記チタンテトラアルコキシド、Hdpmを均一に溶解する溶媒、特に常法により脱水および蒸留精製した溶媒に溶解した溶液系で行うことが、反応をスムーズに進行させることができ好ましい。これらの溶媒としては、上記の原料を溶解するものであれば特に限定はされないが、特に脂肪族炭化水素系溶媒、エーテル基、カル

ボニル基等を分子中に含有する炭化水素系溶媒が好ましく、アルコール置換反応により遊離する低級アルコールを効率よく除去することを考慮すると、中でも低沸点で共沸するものが好ましい。なお、これらの溶媒は、原料と反応しないものであることが望まれるため、アルコール類、アミン類は好ましくない。

【0024】5. 合成方法について

本発明の提供するチタン錯体の合成方法としては、次の3つの方法がある。

(合成例1)

① 市販の低級チタンテトラアルコキシド1モルとその約2倍モルの $\text{HOR}^1\text{OH}$ ( $R^1$ は、上記と同様の意味を表わす)とのアルコール交換反応を行い、

② これに約2倍モルのHdpm(ジビパロイルメタン)を反応させて上記一般式(I)で表わされるチタン錯体を合成する方法。

【0025】(合成例2)

① 市販の低級チタンテトラアルコキシド1モルと約2倍モルのHdpmを反応させ、

② これに約1倍モルの $\text{HOR}^1\text{OH}$ を反応させて上記一般式(I)で表わされるチタン錯体を合成する方法。

【0026】(合成例3)

① 市販の低級チタンテトラアルコキシド1モルと約2倍モルのHdpm、および約1倍モルの $\text{HOR}^1\text{OH}$ を同時に反応させて合成する方法。

【0027】なお上記合成例1は、低級アルコキシル基が高級アルコキシル基により置換されやすい性質を利用したものであり、副生物の低級アルコールは、反応溶液を加熱して系外に留去することにより逆反応を防ぐことができる。合成例2および3では、HdpmがTi原子に対して2モル以上結合しにくい性質を利用したものであり、使用する $\text{HOR}^1\text{OH}$ の量を合成例1の方法に比べ半分にできるメリットがある。また合成例2は、先にHdpmとの反応で、原料の反応溶媒に対する溶解性を向上させることにより、その後の反応が均一に行われる点で好ましく、特に低級チタンテトラアルコキシドがテトラメトキシチタン、テトライソプロポキシチタン等の反応溶媒に対する溶解度が低いものである場合に有効である。上述した合成例1~3の中でも、合成例3の方法が最も合理的で好ましい。

【0028】なお、上記の低級チタンテトラアルコキシド、低級アルコキシル基、低級アルコール等に使用した「低級」とは、ここでは炭素原子数1~4の炭化水素基を指すものとし、低級チタンテトラアルコキシドとは、炭素原子数1~4のアルコキシル基からなるチタンテトラアルコキシド、低級アルコキシル基とは、炭素原子数1~4のアルコキシル基、低級アルコールとは、炭素原子数1~4のアルコールをそれぞれ意味する。

【0029】なお、反応中は、水分を含まない不活性ガス中で行うことが好ましい。反応後は、溶液を冷却し

て、析出した結晶をろ取り、次いでアセトン等で洗浄した後、乾燥することにより一般式(i)で表わされる目的物を得る。このとき、高純度の結晶を得るために、上記の冷却した溶液にシクロヘキサンを適量加え、析出していた結晶を一旦溶解させ、これを冷却して再結晶化させる方法さらに必要により昇華法、蒸留法等、化合物に合わせた精製法もとれる。以上の合成方法によれば、簡便な方法で、高純度のチタン錯体を得ることができる。

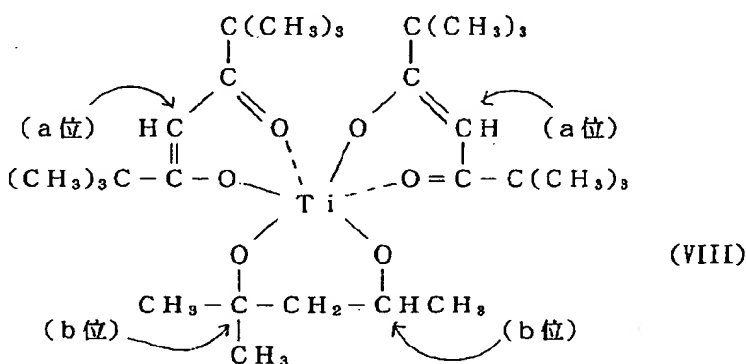
#### 【0030】

【実施例】(実施例1) 攪拌機、窒素吹き込み管、還流管および受器を付けた300mlの三口フラスコをオイルバス上にセットする。次いで、フラスコに脱水処理したシクロヘキサン70gを入れ、これにチタンテトラメトキシド10g(0.058モル)、Hdpm21.84g(チタンテトラメトキシドの1.02倍モル量)、およびヘキシレングリコール7.00g(チタンテトラメトキシドの1.02倍モル量)を仕込んだ。フラスコ内に乾燥した窒素ガスを吹き込むことで、常にフラスコ内を乾燥した不活性ガス雰囲気にした。次に液を攪拌しながら70℃まで加熱し、2時間還流を行ったところ、副生したメタノールが留去した。また、液は仕込直後の白濁から透明へと変化した。次に、エバポレーターにより、10~20mmHg、80℃の条件下で濃縮を行ったところ、粘りような透明液体の化合物Aを得た。

【0031】得られた化合物Aについて以下の分析を行った。

1. 質量分析: EI法により測定(機種: JSM-DX303; 日本分光(株)製)

#### 化合物A



【0033】(実施例2) 実施例1と同様の装置を用い、ヘキシレングリコール7.00g(チタンテトラメトキシドの1.1倍モル量)の代わりに2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール8.92g(チタンテトラメトキシドの1.05倍モル量)を用いた以外は実施例1と同様にしてフラスコ内に原料を仕込んだ。フラスコ内を乾燥した窒素ガスを吹き込むことで、常にフラスコ内を乾燥した不活性ガス雰囲気にした。次に液を攪拌しながら60℃まで加熱し、同温度を維持して1時間攪拌し、次いで80℃まで昇温して3時間反応を続けた。反

\*結果: 図1より分子量531(理論値531)が確認された。

2.  $^{13}\text{C}$ -NMR: 重クロロホルムにて測定(機種: JNM-GX400; 日本分光(株)製)

結果: 下記式(VIII)で表わされる化合物Aのa、b位の炭素原子に相当するピークがそれぞれ確認された。なお、ケミカルシフトの位置は、重クロロホルムの77.00ppmを基準にして求めた。チャート上に示された主なピークを以下に示す。

10 ( $\delta$ : 201.2ppm, 200.9ppm, 197.3ppm, 92.8ppm(b位), 90.4ppm(a位), 82.8ppm(b位), 52.9ppm, 40.3ppm, 39.3ppm, 31.1ppm, 28.0ppm, 27.3ppm, 23.8ppm)

3. IR測定: KBr錠剤法(機種: パナトラム2000型; パーキンエルマー社製)

結果: 図2に示した。

4. 熱重量分析(TG曲線): 窒素中、10℃/分の昇温速度で測定(機種: TG/DTA-200型; セイコー電子工業(株)製)

結果: 化合物Aの気化温度は183.5℃であった。

20 5. 元素分析: Ti分析はICP法により測定

結果: Ti=8.99(9.02)、C=63.70(63.38)、H=9.57(9.50)であった。なお、カッコ内は理論値を示す。

以上の分析1~5の結果より、本実施例1で得られた化合物Aは、分子量531の下記式(VIII)のチタン錯体であると同一とされる。

#### 【0032】

#### 【化15】

\*

応終了後、副生したメタノールおよび溶媒のn-ヘプタンがほとんど留去したスラリー状物を得た。これを室温(25℃)まで放冷し、固形物をろ取した。これをn-ヘプタンを再結晶溶媒にして、再結晶を行い、ろ取した結晶を脱水メタノールで洗浄後、得られた結晶を80℃の減圧乾燥機中で6時間乾燥を行い、化合物Bを得た。

【0034】得られた化合物Bについて実施例1と同様の方法で分析を行った。

1. 質量分析

50 結果: 図3より分子量414(理論値559)が確認さ

れた。なお、実測値と理論値との差(559-414=145)は、ジオールのアルコキサイドがEI(電子衝撃)により脱離したことによるものと考えられる。

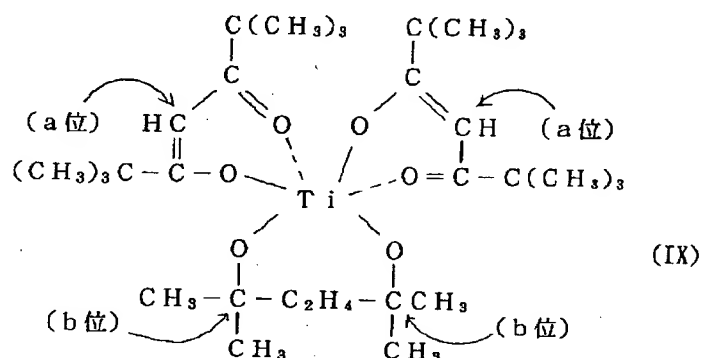
## 2. $^{13}\text{C}$ -NMR

結果: 下記式(IX)で表わされる化合物Bのa、b位の炭素原子に相当するピークがそれぞれ確認された。なお、ケミカルシフトの位置は重クロロホルムの77.00ppmを基準にして求め、チャート上に示された主なピークを以下に示す。

( $\delta$ : 199.0ppm, 195.4ppm, 90.8ppm(a位), 84.8ppm(b位), 40.1ppm, 28.4ppm, 28.3ppm, 28.0ppm)

## 3. IR測定

### 化合物B



【0036】(実施例3) 還流管を用いなかった以外は実施例1と同様の装置を用い、フラスコに脱水処理したn-ヘプタン70gを入れ、これにチタンテトライソプロポキシド10g(0.035モル)、Hdpm13.54g(チタンテトライソプロポキシドの2.1倍モル量)、および1,4-シクロヘキサジオール4.19g(チタンテトライソプロポキシドの1.03倍モル量)を仕込んだ。フラスコ内に乾燥した窒素ガスを吹き込むことで、常にフラスコ内を乾燥した不活性ガス雰囲気にした。次にオイルバスの温度を85℃まで加熱して、副生するイソプロピルアルコールを留去しながら1時間反応を行い、次いで、エバポレーターで実施例1と同様の条件で濃縮を行ったところ、粘ちような無色透明液体を得た。次いでn-ヘプタンを再結晶溶媒にして再結晶を行い、得られた結晶を80℃の減圧乾燥機中で6時間乾燥を行い、化合物Cを得た。

【0037】得られた化合物Cについて実施例1と同様の方法で分析を行った。

## 1. 質量分析

結果: 図6より分子量527(理論値529)が確認された。

\*結果: 図4に示した。

## 4. 熱重量分析(TG曲線)

結果: 図5にTG曲線を示した。図5から化合物Bの気化温度は186.8℃であった。

## 5. 元素分析

結果: Ti=8.40(8.57)、C=63.87(64.50)、H=9.68(9.74)であった。なお、カッコ内は理論値を示す。

以上の分析1~5の結果より、実施例2で得られた化合物Bは、分子量559の下記式(IX)のチタン錯体であると同等される。

【0035】

【化16】

## 2. $^{13}\text{C}$ -NMR

結果: 下記式(X)で表わされる化合物Cのa、b位の炭素原子に相当するピークがそれぞれ確認された。なお、ケミカルシフトの位置は重クロロホルムの77.00ppmを基準にして求め、チャート上に示された主なピークを以下に示す。

( $\delta$ : 199.9ppm, 196.6ppm, 92.1ppm(b位), 91.8ppm(a位), 40.4ppm, 40.0ppm, 32.9ppm, 32.7ppm, 30.7ppm, 28.1ppm, 28.0ppm)

## 3. IR測定

結果: 図7に示した。

## 4. 熱重量分析

結果: 化合物Cの気化温度は221.8℃であった。

## 5. 元素分析

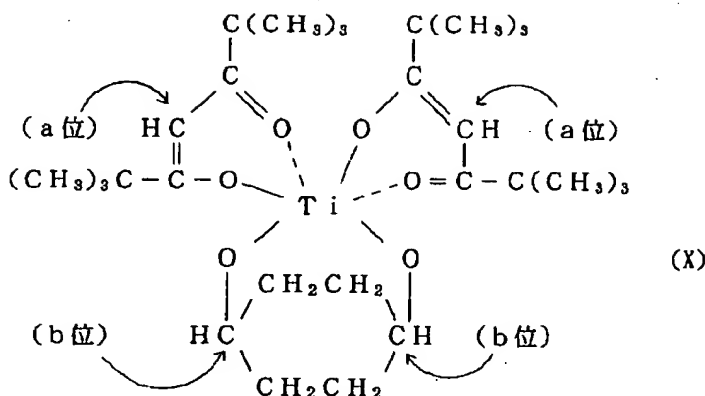
結果: Ti=9.02(9.06)、C=63.71(63.63)、H=9.17(9.15)であった。なお、カッコ内は理論値を示す。

以上の分析1~5の結果より、実施例3により得られた化合物Cは、分子量529の下記式(X)のチタン錯体であると同等される。

【0038】

【化17】

## 化合物C

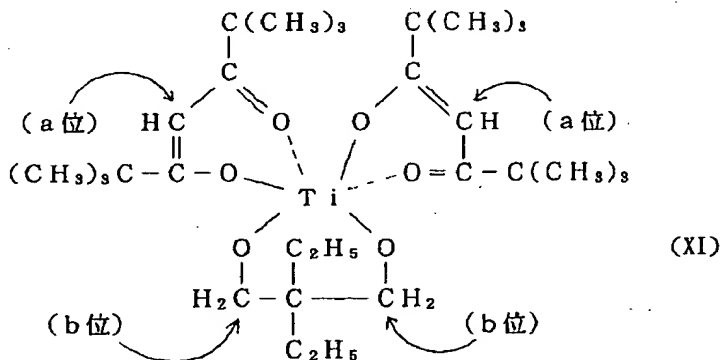


【0039】(実施例4) 還流管を用いなかった以外は実施例1と同様の装置を用い、フラスコに脱水処理したn-ヘプタン70gを入れ、これにチタンテトライソプロポキシド10g(0.035モル)、Hdpm13.54g(チタンテトライソプロポキシドの2.1倍モル量)、および2,2-ジエチルプロパンジオール4.72g(チタンテトライソプロポキシドの1.02倍モル量)を仕込んだ。フラスコ内に乾燥した窒素ガスを吹き込むことで、常にフラスコ内を乾燥した不活性ガス雰囲気にした。次にオイルバスの温度を70℃まで加熱し30分間攪拌を行い、次いで、85℃まで昇温し、副生するイソプロピルアルコールおよびn-ヘプタンの大部分を留去しながら1時間反応を行った。反応溶液を室温(25℃)まで放冷し、析出した結晶をろ取り、淡黄色結晶を得た。次いでジブチルエーテルを再結晶溶媒にして、再結晶を行い、得られた結晶を80℃の減圧乾燥機中で6時間乾燥を行い、化合物Dを得た。

【0040】得られた化合物Dについて実施例1と同様の方法で分析を行った。

## 1. 質量分析

結果：図8より分子量545(理論値545)が確認された。  
化合物D



【0042】次に、実施例1~4で製造したチタン錯体(化合物A~D)を用いて、CVD法により、BST薄膜(成膜条件)

Ba源：Ba(dpm)<sub>2</sub>

された。

2. <sup>13</sup>C-NMR

結果：下記式(XI)で表わされる化合物Dのa、b位の炭素原子に相当するピークがそれぞれ確認された。なお、ケミカルシフトの位置は重クロホルムの77.00ppmを基準にして求め、チャート上に示された主なピークを以下に示す。

(δ: 201.5ppm, 93.7ppm(b位), 81.8ppm(a位), 42.4ppm, 40.3ppm, 28.1ppm, 22.8ppm, 7.8ppm)

## 3. IR測定

結果：図9に示した。

## 4. 熱重量分析

結果：化合物Dの気化温度は186.2℃であった。

## 5. 元素分析

結果：Ti=8.71(8.79)、C=64.64(63.96)、H=9.67(9.62)であった。なお、カッコ内は理論値を示す。

30 分析1および分析2~5の結果より、化合物Dは、分子量544.57の下記式(XI)のチタン錯体であると同定された。

【0041】

【化18】

膜を作成した。その結果を以下に示す。

13

Sr源: Sr(dpm)<sub>2</sub>

CVD装置: 基板加熱式CVD装置

反応ガス: O<sub>2</sub>

キャリアガス: Ar

気化温度: Ba源(200°C)、Sr源(190°C)

	化合物A	化合物B	化合物C	化合物D
気化温度(°C)	160	210	180	180

成膜圧力: 2.0 Torr

基板: Pt/SiO<sub>2</sub> 基板

基板温度: 700°C

膜厚: 2000 Å

得られたBST薄膜の表面形状及び断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、いずれも緻密で均質な膜であった。

## 【0043】

【発明の効果】本発明では、副生物が少ない、熱安定性、気化安定性の良好な新規なチタン錯体を簡便な方法で収率よく合成できるため、安価なチタン原料を提供できる。また、Ba、Sr等の化合物と同時に使用して複合金属酸化物被膜を形成する場合には、本願の種々のチタン錯体の中から気化分解温度の相性が良いものを選択して用いることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における質量分析の結果を示す図である。

【図2】実施例1におけるIR分析の結果を示す図であ

14

る。

【図3】実施例2における質量分析の結果を示す図である。

【図4】実施例2におけるIR分析の結果を示す図である。

【図5】実施例2におけるTG曲線の結果を示す図である。

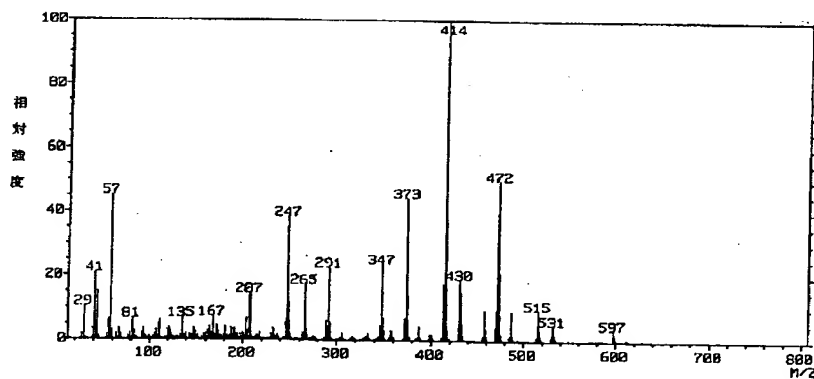
【図6】実施例3における質量分析の結果を示す図である。

【図7】実施例3におけるIR分析の結果を示す図である。

【図8】実施例4における質量分析の結果を示す図である。

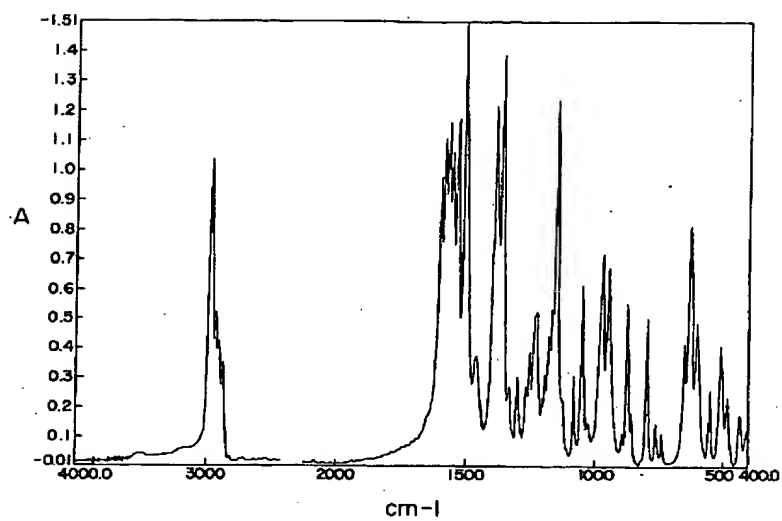
【図9】実施例4におけるIR分析の結果を示す図である。

【図1】

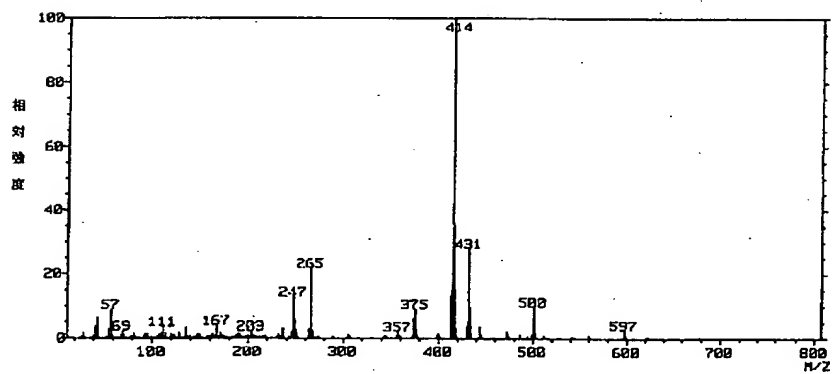




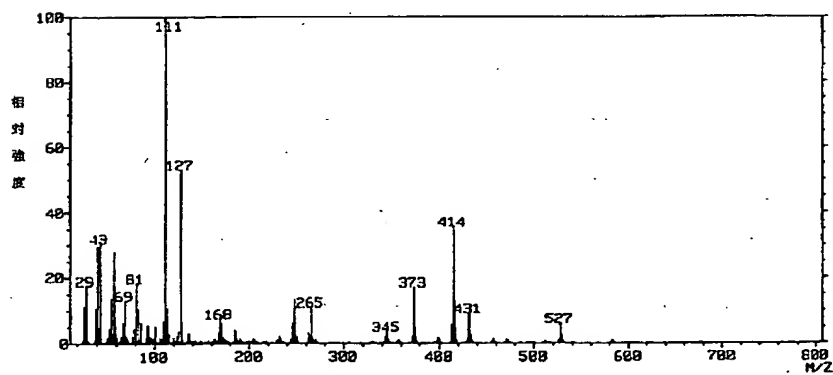
【図2】



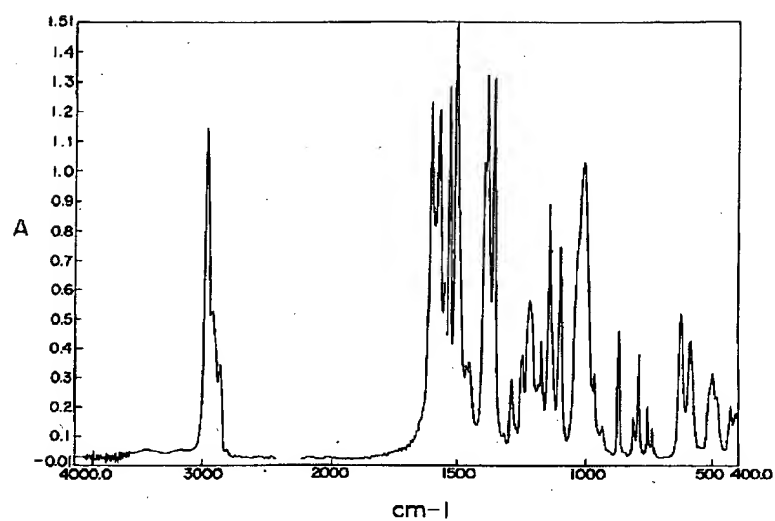
【図3】



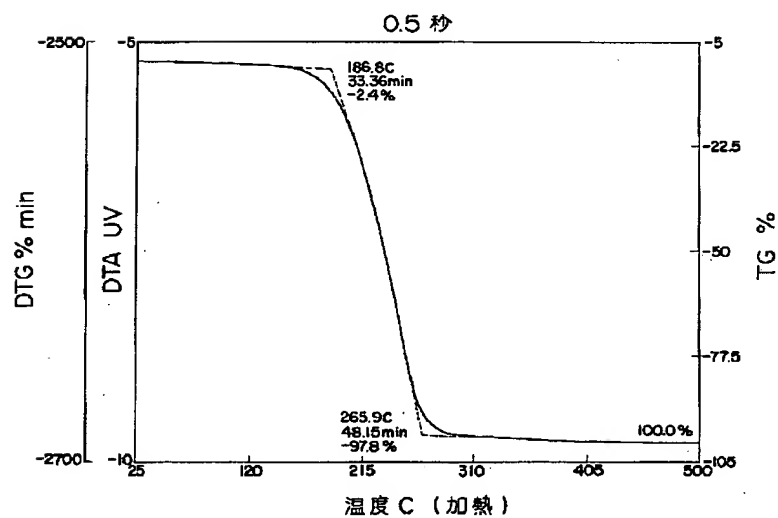
【図6】



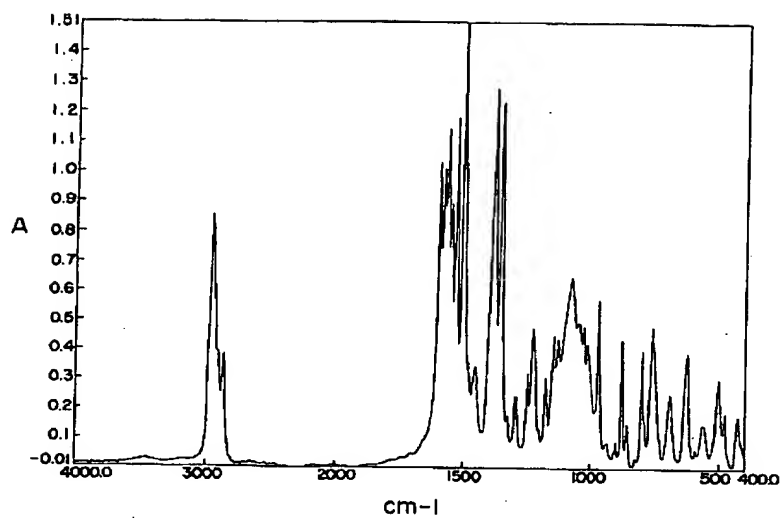
【図4】



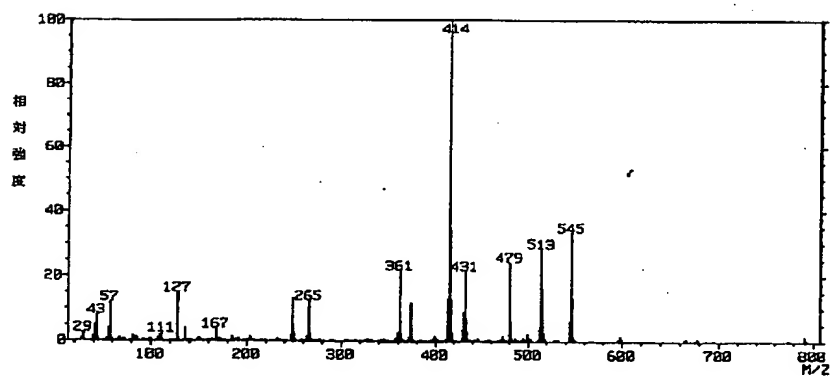
【図5】



【図7】

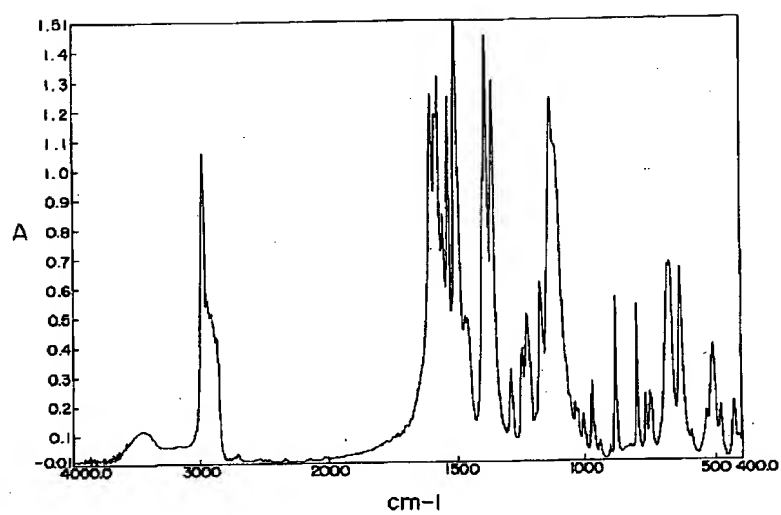


【図8】



BEST AVAILABLE COPY

【图9】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-255784

(43)Date of publication of application : 21.09.1999

(51)Int.Cl.

C07F 7/28

C23C 16/40

H01L 21/285

(21)Application number : 10-009797

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 21.01.1998

(72)Inventor : SATO YOSHIMI

(30)Priority

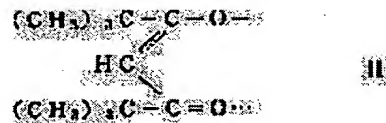
Priority number : 10 3332 Priority date : 09.01.1998 Priority country : JP

## (54) TITANIUM COMPLEX AND ITS SYNTHESIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel titanium complex that is prepared by reaction between a titanium tetra-alkoxide, a dihydric alcohol, and dipivaloyl methane.

SOLUTION: This is a novel titanium complex represented by formula I (R1 is a 1-15C alkylene, a cycloalkylene, an alkenylene; dpm is dipivaloyl methane residue represented by formula II) and can be expected as a titanium feedstock for the organometallic compound vapor phase deposition growth (MOCVD). This novel titanium complex is prepared by subjecting a titanium tetra-alkoxide of the formula:  $Ti(OR_7)_4$  ( $R_7$  is a 1-4C alky) to transesterification with a dihydric alcohol of the formula:  $HOR_1OH$ , while  $R_7OH$  as a by-product is distilled off out of the reaction system, then allowing the product to react with dipivaloylmethene (Hdpm).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

900 3.11 1004 1070